

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-014515

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl. H01M 8/06

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-162284 (71)Applicant : HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT
CO LP

(22)Date of filing : 06.06.2003 (72)Inventor : TSANG JOSEPH W

(30)Priority

Priority number : 2002 165370

Priority date : 06.06.2002

Priority country : US

(54) PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL AND OPERATION METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise the speed of generating hydrogen in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell 10.

SOLUTION: The aqueous alkaline solution of boron hydride which is a first aqueous solution is mixed with a second aqueous solution with the presence of one or more kind of transition metal

catalyst in a reactive chamber 20. (Formula 3) The first solution contains (a) MBH₄ (M is alkaline metal) of 5-50 wt.%, (b) alkaline hydroxide or alkaline metal hydroxide of 5-40 wt.%, and (c) a balanced amount of water. The second solution contains (a) water of 51-100%, and (b) a balanced amount of material containing at least one kind of water-soluble additives.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 06.06.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3920244
[Date of registration] 23.02.2007
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A positive electrode (12), a negative electrode (14), and the proton exchange film arranged among them (16), It consists of a reaction chamber (20) which generates hydrogen gas using a catalyst. It is the proton exchange film fuel cell (10) with which said hydrogen gas is supplied to said negative electrode (14). It has the device which introduces the 1st solution and 2nd solution into said reaction chamber (20), and forms mixture. Said 1st solution 5 to 50% of the weight of MBH₄ (M is alkali metal), (b) -- from 5 to 40% of the weight of an alkali hydroxide or an alkali-metal hydroxide, and the water of the amount of (c) balance -- becoming -- said 2nd solution -- 51 to 100% of the weight of water, and (b) -- the fuel cell (10) which consists of matter of the amount of balance

which consists of at least one sort of water-soluble additives.

[Claim 2]

The fuel cell according to claim 1 chosen from the group to which said M changes from sodium, a potassium, and a lithium (10).

[Claim 3]

The fuel cell according to claim 1 which said alkali hydroxide is chosen from the group which consists of NaOH, KOH, and LiOH, and is chosen from the group to which said alkali-metal hydroxide changes from calcium (OH)₂ and Mg (OH)₂ (10).

[Claim 4]

Said 2nd solution is [about]. -Fuel cell according to claim 1 which has pH of 2 to 7 within the limits (10).

[Claim 5]

The fuel cell according to claim 1 with which said catalyst contains at least one transition metals chosen from the group which consists of a VIII group from IB of the periodic table (10).

[Claim 6]

The fuel cell according to claim 1 with which said mixture has the mole ratio of

5:1-50:1 within the limits as a ratio of water:NaBH₄ in said reaction chamber (20) (10).

[Claim 7]

The fuel cell according to claim 1 chosen from the group to which said at least one water-soluble additive changes from alcohol [of C1 to C10], (1) (2) ethylene glycol and high order homolog, and (3) diol [of C3 to C20] and triol, and (4) nonionic surfactant, (5) mineral acids, (6) alkyls and an aryl carboxylic acid, alkyl and an aryl sulfonic acid, alkyl, an aryl phosphoric acid, and an alpha hydroxy acid (10).

[Claim 8]

The fuel cell according to claim 1 with which said reaction chamber (20) is equipped with a heating means (30) to heat said reaction chamber to the temperature of under the boiling point of said 1st solution and said 2nd solution (10).

[Claim 9]

The approach of the proton exchange film fuel cell (10) of claim 1 which consists of introducing said the 1st solution and said 2nd solution into said reaction chamber (20), and forming said mixture of operation.

[Claim 10]

The approach according to claim 9 with which said the 1st solution and said 2nd solution are separately measured from the reservoir according to individual (22 24), and are mixed within said reaction chamber (20).

[Claim 11]

The approach according to claim 9 by which said reaction chamber (20) is heated that the rate of reaction of said 1st solution and said 2nd solution should be increased under existence of said catalyst (30).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

It is related with this invention raising more the generating rate of the hydrogen which gives power to a fuel cell to a detail about a fuel cell as the whole.

[0002]

[Description of the Prior Art]

As for the technique about a hydrogen-proton exchange film (H₂-PEM)-related fuel cell, the interest is increasing as alternative energy sources. A main problem is to use the container H₂ pressurized and for O₂-/air. Although H₂ is difficult to liquefy, only when required, for efficient actuation of a PEM fuel cell, a means to generate hydrogen is indispensable.

[0003]

In itself [hydrogen gas] from the point of power generating, it is the probably most efficient fuel. However, there is some concern about the handling of hydrogen gas. Although many of such concern cannot be corrected completely and it does not say such concern as all, it must find out the fuel sources of an alternative-gestalt which is almost wiped away.

[0004]

In a PEM fuel cell, the type target of a positive electrode is Pt and a negative electrode is also Pt. The proton exchange film is arranged inter-electrode [two]. On the front face of Pt negative electrode, one-mol hydrogen generates two mols proton ion (H^+) and a two-mol electron.

[0005]

One promising source of hydrogen fuel is a sodium borohydride ($NaBH_4$). For example, refer to the patent reference 1 as of July 19, 2001 entitled "System for HydrogenGeneration", such as S.Amendola. The patent reference 1 is indicating generating hydrogen for fuel cells, using $NaBH_4$. This compound offers the optimal source of hydrogen fuel superior to other compounds by which current examination is carried out, such as a methanol, except for hydrogen gas. The methanol is used for the so-called direct methanol fuel cell (DMFC) which is one

deformation of a hydrogen PEM fuel cell. Typically, about 3% of the weight of a methanol water solution is used as a fuel. If it sees from a viewpoint of energy, the power which DMFC supplies is lower than that of a hydrogen PEM fuel cell.

[0006]

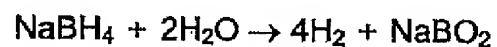
There are two projecting problems, stability, and reactivity about NaBH₄ solution.

Since NaBH₄ is hydrolyzed gradually underwater, the stability of a solution is acquired by reducing a reaction rate in alkali conditions. NaBH₄ solution of some marketing containing a high-concentration sodium hydroxide shows the stability which was excellent in the mothball. However, these solutions are not reactivity at the degree which can perform enough a reaction which described even the bottom of existence of a metal catalyst to ** 1 at a room temperature.

[0007]

[Formula

1]



式 1

金属

[0008]

So, these stable solutions do not fit the application of a fuel cell, when operating temperature is close to ambient temperature. Although a solution serves as the bottom of existence of a catalyst by lowering the concentration of a strong base to a fall, i.e., 10 % of the weight, and serves as reactivity extremely with ambient temperature, such a solution lacks in mothball stability. when time amount passes, the sodium borohydrides by hydrolysis are few -- every -- a problem arises in respect of storage life and a package by loss and both of the pressure buildup by H₂. Clearly, about the point of the combination which uses a boron hydride solution, delicate balance exists between the stability of a solution, and reactivity.

[0009]

[Patent reference 1]

PCT international public presentation WO 01/No. 51410

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Therefore, the boron hydride solution in which long-term stability and high reactivity are shown is needed. The technical problem of this invention is

responding to such need. If it sees from another side face, this will be generating hydrogen from a stable boron hydride solution at the rate which increased.

[0011]

[Means for Solving the Problem]

According to the embodiment indicated by this specification, a proton exchange film fuel cell is equipped with the source of hydrogen gas supply from a reaction chamber, and is offered. In there, the 1st solution and 2nd solution are introduced into a reaction chamber, and the device in which decompose NaBH_4 under existence of a catalyst and hydrogen is generated is offered. the -- one -- a solution -- (-- a --) -- five -- from -- 50 -- % of the weight -- MBH -- four (M is alkali metal) -- (-- b --) -- five -- from -- 40 -- % of the weight -- alkali -- a hydroxide -- or -- alkali metal -- a hydroxide -- and -- (-- c --) -- balance -- an amount -- water -- from -- becoming . If 51 to 100% of the weight of water and (b) existence of the 2nd solution are recognized, it consists of matter of the amount of balance, and this matter contains at least one water-soluble materials or an additive (if water is not 100 % of the weight).

[0012]

Moreover, according to another embodiment indicated by this specification, the

method of operating a proton exchange film fuel cell is also offered. This approach introduces the 1st above-mentioned solution and 2nd above-mentioned solution into a reaction chamber, and includes the step which generates mixture.

[0013]

The technique of this invention of mixing two water solutions under existence of a catalyst solves the problem about the stability of a boron hydride alkali water solution, and reactivity to coincidence. Moreover, the technique of reactant mixing by this invention makes it possible to optimize a variate in each of two opposite elements called stability pair reactivity. That is, a boron hydride alkali solution can be prepared so that high intrinsic energy may be brought about with the outstanding long term stability. And if mixed with the 2nd water solution, a boron hydride solution will serve as "reactivity" and the reaction rate which increased about generating of hydrogen, and a high invert ratio will be offered.

[0014]

[Embodiment of the Invention]

As everyone knows, hydrogen can be guided from the underwater hydrolysis reaction of a sodium borohydride. Although a hydrolysis rate is slow at a room

temperature, it increases at higher temperature. By using one sort or more transition metals as a catalyst, as activation energy falls, and a reaction is produced at a room temperature and it is shown in ** 2, a reaction will occur with remarkable high yield.

[0015]

[Formula 2]

[0016]

In the above, the ruthenium was shown as a reaction catalyst. However, in fact, one sort or more transition metals may be used, and they are chosen from a VIII group (IB, IIB, IIIB, IVB, VB and VIB, VIIB, and VIII group) from IB of the periodic table, and it deals in them from it. There are a ruthenium, an osmium, and platinum as an example. From this reaction, sodium metaborate NaBO_2 is also generated as a by-product besides hydrogen. A metaboric acid salt has the

inclination to precipitate as a solid-state from a solution, by high concentration.

[0017]

A catalyst is distributed on a base material (matrix) at the time of ** which has big surface area. Such a catalyst is called "being a catalyst at the time of **." Some approaches are indicated by technical reference. A metal is made to deposit on up to a metal screen, a metal filter, metal sponge, a conductive polymer, a carbon cross, and a conductive matrix like the goods with which others were graphitized by electroplating from an ion bath using the power supplied from the outside. About the non-conductive substrate catalyst-ized appropriately, nonelectrolytic plating is suitable for glass, plastics, etc. In this case, a metal is made to deposit using the chemical reducing agent added by the ion bath. for example, "Modern Electroplating" -- "Fundamental Principles" 1 of F.Lowenheim carried by the 3rd edition, John Wiley & Sons, and New York (1974) -- refer to -45 pages and "Electroless Plating"710-747 page. Here, a semi-conductor process can also be used. A metal is deposited on up to a substrate by sputtering, using an alternating current, a direct current, or a RF as a power source. The direct chemical vacuum deposition under reduced pressure may be used.

[0018]

By measuring a sodium borohydride and supplying up to a catalyst, the hydrogen of the specified quantity can be correctly sent to a polyelectrolyte form fuel cell, i.e., a PEM fuel cell. Although it is obtained by the stability of a solution under alkali conditions since NaBH_4 hydrolyzes gradually underwater, this reduces a reaction rate. NaBH_4 solution of some marketing containing a high-concentration sodium hydroxide shows the stability which was excellent in the mothball. However, these solutions are not reactivity at extent which can fully perform a reaction which described even the bottom of existence of a metal catalyst to 10^{-1} at a room temperature. That is, as mentioned above, the commercial stable solution does not fit fuel cells, when operating temperature is close to ambient temperature. Although a solution serves as the bottom of existence of a catalyst by lowering the concentration of a strong base to a fall, i.e., 10 % of the weight, and serves as reactivity extremely with ambient temperature, such a solution lacks in mothball stability. when time amount passes, the sodium borohydrides by hydrolysis are few -- every -- a problem arises in respect of storage life and a package by loss and both of the pressure buildup by H_2 . Clearly, about the point of the combination which uses a boron

hydride solution, delicate balance exists between the stability of a solution, and reactivity.

[0019]

According to the various embodiments indicated here, the approach for acquiring both stability of NaBH_4 water solution and reactivity is offered.

Including that this approach mixes two or more sorts of solutions, in there, the final concentration of NaBH_4 and H_2O enters within the limits of the "reactant" presentation which it decomposes [presentation] into the bottom of existence of a catalyst easily, and generates hydrogen. Preferably, the mole ratio of NaBH_4 : H_2O should be 5:1 at least. Moreover, a reaction rate increases farther than the case where it is used independently any of these solutions they are, and the invert ratio to the hydrogen of NaBH_4 is also improved.

[0020]

On the occasion of operation of various embodiments, two solutions are used preferably. Solution A shows good long term stability, including [therefore] high-concentration NaBH_4 and high-concentration NaOH . It is expected that the storage life exceeds 6 to December without concentration change of a sodium borohydride. In NaBH_4 concentration exceeding 20 % of the weight, Solution A

has a hydrogen content equal to 6 % of the weight, and the intrinsic energy which exceeds kg in 2000 watt-hours /about a solution. If it says for the purpose of a comparison, the content of the hydrogen compressed in the cylinder will be less than 1 % of the weight.

[0021]

a solution -- A -- about -- five -- from -- 50 -- % of the weight -- NaBH -- four -- five -- from -- 40 -- % of the weight -- alkali -- a hydroxide -- or -- alkali metal -- a hydroxide -- for example, -- NaOH -- KOH -- LiOH -- calcium -- (-- OH --) -- two -- Mg -- (-- OH --) -- two -- balance -- an amount -- water -- from -- becoming .

[0022]

In contrast with Solution A, 51 to 100 % of the weight and most are water, and, in addition to this, Solution B carries out the amount content of balance of the water-soluble additive in option. This water-soluble additive contains one sort or the component of more degrees. (1) The diol of C20 and the triol and (4) TERGITOL (trade name) from the alcohol of C10, (2) ethylene glycol and its high order homolog, and the (3) carbon number C3 from a carbon number C1, SURFYNOL (trade name), PLURONIC (trade name) and a nonionic surfactant like BRIJ series (trade name), (5) mineral acids, (6) alkyls and an aryl carboxylic

acid, alkyl and an aryl sulfonic acid, alkyl, an aryl phosphoric acid, and an alpha hydroxy acid.

[0023]

A TERGITOL (trade name) surface active agent is a secondary alcohol ethoxy rate, for example, polyethylene, or the polypropylene oxide ether, and is available from Union Carbide. A SURFYNOL (trade name) surface active agent is available acetylene series polyethylene oxide from air products - and - Chemicals. A PLURONIC (trade name) surface active agent is an available polyethylene oxide block copolymer from BASF A.G. A BRIJ (trade name) surface active agent is the available polyethylene oxide ether from ICI surfer KUTANTSU. TERGITOL, SURFYNOL, PLURONIC, and BRIJ series are indicated in detail by the U.S. Pat. No. 5106416 specification.

[0024]

The concentration of the water in Solution B is in 51 to 100% of the weight of the range, and the amount of balance (0 to 49 % of the weight) consists of a water-soluble additive. The purpose of this additive is to increase a reaction rate. However, a reaction rate can increase also by reducing pH of a solution again. About this point, pH of Solution B is desirable, and it is [about]. -It is within the

limits of 2 to 7.

[0025]

Final concentration is obtained by only mixing Solutions A and B. As for this last solution, it is desirable to use the highest possible concentration, caring about that the maximum solubility in at least 5% of the weight of the room temperature of NaBH₄ [as opposed to / although NaBH₄ of at least 15% of the weight of concentration is contained preferably / considering the viewpoint of energy / water]₄ is about 55 % of the weight.

[0026]

The best mode in which the embodiment indicated here is carried out is measuring NaBH₄ solution (solution A) which is the 1st water solution, and the 2nd water solution (solution B) with two separate mechanical contrivance, i.e., a pump, into the chamber which includes the catalyst according to the individual. the rate of a pump -- the mol concentration of NaBH₄ and the 2nd water solution -- the ratio of H₂ O pair NaBH₄ -- at least 5:1 -- it is chosen so that it may become the ratio of the range of 6:1 to 30:1 preferably. In order to accelerate a rate of reaction further, a reaction chamber may be heated from the outside with a capacitor or other electronic instruments.

[0027]

Drawing 1 shows roughly the PEM fuel cell 10 which used the indication of this invention. This fuel cell 10 consists of a positive electrode 12, a negative electrode 14, and proton exchange film 16. The circuit between a positive electrode 12 and a negative electrode 14 is completed by connection 18. Working and proton H^+ flow from a negative electrode 14 to a positive electrode 12 through the proton exchange film 16, and, on the other hand, electronic e^- flows from a negative electrode 14 to a positive electrode 12 through connection 18.

[0028]

Oxygen and/or air are introduced into a positive electrode 12, and, on the other hand, hydrogen gas is introduced into a negative electrode 14. Hydrogen gas is generated in a reaction chamber 20 using a catalyst (not shown). In a reaction chamber, as the sodium-borohydride water solution exposed to the catalyst mentioned above, it generates hydrogen gas and the sodium borate. Subsequently to the PEM fuel cell 10, the hydrogen from a reaction chamber 20 is introduced.

[0029]

According to instruction of this invention, the solution B containing the solution A which contains a sodium borohydride underwater, water, and the water-soluble additive of option is combined by the reaction chamber 20. Solution A is held in a reservoir 22 and Solution B is held in the reservoir 24. The pump / bulb 26 for measuring measure and supply the solution A of the request volume to a reaction chamber 20, and the pump / bulb 28 for measuring measure and supply the solution B of the request volume to a reaction chamber. In this way, from the reservoirs 22 and 24 according to individual, Solutions A and B are measured separately, are supplied, and are mixed within a reaction chamber 20.

[0030]

In order to set in the another embodiment and to gather the rate of reaction of the solutions A and B under existence of a catalyst, the heat tracing device 30 is used and a reaction chamber is heated. As for the temperature at which a reaction chamber is heated, what is lower than the boiling point of these two sorts of solutions is advantageous.

[0031]

In the above, although the boron hydride matter has been explained using sodium as a sodium borohydride, i.e., a cation, other cations can also be used

on the occasion of operation of various embodiments. As an example of other cations done so, IA group's element currently mentioned to the periodic table is contained. Although these are known as an alkali metal and it does not limit as an example of a cation, especially a lithium and a potassium are contained.

[0032]

[Example]

In the experiment, it was found out that hydrogen generating movement and an invert ratio are greatly accelerated by addition of the 2nd water solution (solution B) to NaBH₄ stable solution (solution A). The example of a stable solution (solution A) is displayed as "30/15 solution." This shows that NaOH of 4 or 15 % of the weight of 30% of the weight of NaBH(s) and 65% of the weight of water are included. This solution has the stability exceeding October under an acceleration storage condition. When this solution was mixed at the ruthenium as a catalyst, 25 degrees C, and 60 degrees C, that reaction rate was a part for 1.8 and 21.1ml/, respectively, as shown in the following table 1. About 0.15% of the weight of Ru was used as a catalyst to the total weight of Solutions A and B. This Ru catalyst was prepared by chemical deposition of Ru to a matrix (ion exchange resin) top at the time of ** with big surface area. Moreover, the result

at the time of adding any of weak acid (an acetic acid or citric acid) or strong acid (hydrochloric acid) they are, and reducing pH of Solution B is also shown in Table 1. pH of weak acid is about 1 to 2, and, on the other hand, pH of strong acid is in a negative field.

[0033]

[Table 1]

[0034]

When the 2nd water solution (from a solution B1 to B5) was added in 30/15

solution (solution A), H₂ product of the whole generated as a function of time amount increased notably. As shown in drawing 2 and 3, this was observed in both (25 degrees C and 60 degrees C). zero -- about the next reaction, a reaction rate is obtained from the curved straight-line part shown in a graph. Addition of ethylene glycol (solution B1), 1,5-pentanediol (solution B-2), TERGITOL 15-S-9 (solution B3), or the water mixture of a methanol (solution B4) increased the rate of reaction in 25 degrees C by about 5 to 11 times from a part for 1.8mL/to a part for 10-20mL/. As for the reaction rate, only water increased by 15 times to a part for 26.2mL(s)/in addition of (solution B5). [0035]

The same inclination is observed also when reacting at an elevated temperature, as shown in drawing 3 . The rate of reaction in 60 degrees C is addition of ethylene glycol (solution B1), 1,5-pentanediol (solution B-2), or a methanol (solution B4), and increased by about 2 to 4 times. On the other hand, in addition of only water of (solution B5), the greatest increase of 7 times was brought about. However, addition of a surfactant TERGITOL 15-S-9 (solution B3) did not almost have useful effectiveness at 60 degrees C. In this case, superfluous foaming arose, the catalyst emerged to the front face, and the reaction of most NaBH₄

solutions was barred.

[0036]

The additional advantage of the reactant mixing approach indicated on these specifications is in the unit volume of NaBH₄ solution, or the sum total yield of the hydrogen per weight. In order to make the fuel efficiency in a PEM fuel cell system into max, it is very desirable to attain perfect inversion or conversion. As shown in the following table 2, it was found out by addition of the 2nd water solution that the hydrogen of more volume is generated. Extent of hydrolysis at both the temperature of 25 degrees C and 60 degrees C by ** 1 is shown in Table 2. When water (solution B5) was added, especially the volume of hydrogen increased in both the temperature of 25 degrees C and 60 degrees C.

[0037]

[Table 2]

[0038]

Since disassembly of a sodium borohydride is pH dependency, the reaction rate is promoted by adding the acid of either an organic acid or a mineral acid in B8 from solution B6 (25 degrees C and 60 degrees C). In addition, the acid strength of the acid used also influences a reaction rate. Although strong acid like a hydrochloric acid is dissociated completely underwater, in weak acid ($K_a=1.75 \times 10^{-5}$ of an acetic acid) like an acetic acid or a citric acid, H^+ is

dissociated

partially.

[0039]

It was found out that the key which increases the reaction rate of NaBH_4 and both of an invert ratio is in the amount of the water which can be used. Since the metaboric acid salt which is the by-product of a reaction exists in a form of more hydrates than one sort like five monohydrates, eight monohydrates, and ten monohydrates (every the number of the water molecules added to NaBO dyad), the chelate of more water molecules is carried out to a metaboric acid salt as a reaction progresses, therefore it becomes impossible to use it for a hydrolysis reaction. This limiting factor is eased by addition of the 2nd water solution, and it becomes possible to advance a reaction to the direction of perfect hydrolysis of NaBH_4 .

[0040]

The mol concentration of $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ and the relation between reactivity of NaBH_4 (a reaction rate and invert ratio) are shown in the following table 3. Since alcohol reacts with NaBH_4 and hydrogen is generated, a hydroxyl content compound is included in a part of count of the mol concentration of water. To NaBH_4 , when the mol concentration of H_2O was comparatively high, not only a

reaction rate but the invert ratio was quite higher than "30/15" solution (solution A). This inclination was held also at the high temperature of 60 degrees C. When only water was added (solution B5), the mol concentration of the water to NaBH₄ was the highest in having inquired. As compared with "30/15" solution, it was 15 times and 2.6 times the rate and appending rate of hydrolysis of this, respectively.

[0041]

[Table

3]

[0042]

[Effect of the Invention]

According to this invention, it can respond to the request of offering the boron hydride solution in which long-term stability and high reactivity are shown. This is also generating hydrogen from a stable boron hydride solution at the rate which increased. It is expected that the combination of the stable boron hydride matter and the 2nd water solution which promotes high hydrogen generation finds out usefulness in the fuel cell of for example, a PEM fuel cell and others on the occasion of a mothball.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing one embodiment which two solutions are mixed [embodiment] and generates the hydrogen for PEM fuel cells.

[Drawing 2] It is the graph which plotted the volume (mL unit) of hydrogen, and the volume of the hydrogen generated as a function of time amount about solutions various at 25 degrees C on the axis of coordinates of time amount (minute unit).

[Drawing 3] It is the same plot as drawing 2 in 60 degrees C.

[Description		of	Notations]	
10		Fuel		Cell
12		Positive		Electrode
14		Negative		Electrode
16		Proton	Exchange	Film
20		Reaction		Chamber
22	24	A	reservoir	or container
30		Heating		Means

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing one embodiment which two solutions are mixed [embodiment] and generates the hydrogen for PEM fuel cells.

[Drawing 2] It is the graph which plotted the volume (mL unit) of hydrogen, and the volume of the hydrogen generated as a function of time amount about solutions various at 25 degrees C on the axis of coordinates of time amount (minute unit).

[Drawing 3] It is the same plot as drawing 2 in 60 degrees C.

[Description of Notations]

10 Fuel Cell

12 Positive Electrode

14		Negative		Electrode
16		Proton	Exchange	Film
20		Reaction		Chamber
22	24	A	reservoir	or container
30		Heating		Means

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-14515

(P2004-14515A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/10

F I

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/10

R

テーマコード (参考)

5 H 0 2 6

5 H 0 2 7

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-162284 (P2003-162284)
 (22) 出願日 平成15年6月6日 (2003.6.6)
 (31) 優先権主張番号 10/165370
 (32) 優先日 平成14年6月6日 (2002.6.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503003854
 ヒューレット・パッカード デベロップメ
 ント カンパニー エル. ピー.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77070
 ヒューストン 20555 ステイト
 ハイウェイ 249
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

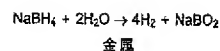
(54) 【発明の名称】 プロトン交換膜燃料電池及びその動作方法

(57) 【要約】

【課題】 プロトン交換膜 (PEM) 燃料電池 10 における水素発生速度の増大。

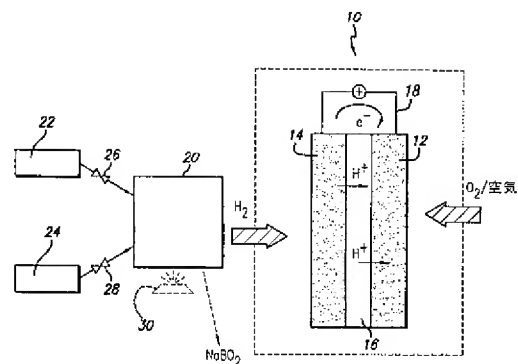
【解決手段】 第 1 の水溶液である水素化ホウ素アルカリ水溶液と第 2 の水溶液が、1 種又はより多くの遷移金属触媒の存在下に反応チャンバ 20 で混合される。

【化 3】



第 1 の溶液は (a) 5 から 50 重量%の MBH_4 (M はアルカリ金属)、(b) 5 から 40 重量%のアルカリ水酸化物又はアルカリ金属水酸化物、及び (c) バランス量の水からなり、第 2 の溶液は (a) 51 から 100% の水、及び (b) 少なくとも 1 種の水溶性添加剤からなるバランス量の物質からなる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極（１２）と、負極（１４）と、それらの間に配置されたプロトン交換膜（１６）と、触媒を用いて水素ガスを発生させる反応チャンバ（２０）とからなり、前記水素ガスが前記負極（１４）に供給されるプロトン交換膜燃料電池（１０）であって、第１の溶液及び第２の溶液を前記反応チャンバ（２０）に導入して混合物を形成する機構を備え、前記第１の溶液が（ａ）５から５０重量％の MBH_4 （Ｍはアルカリ金属）、（ｂ）５から４０重量％のアルカリ水酸化物又はアルカリ金属水酸化物、及び（ｃ）バランス量の水からなり、前記第２の溶液が（ａ）５１から１００重量％の水、及び（ｂ）少なくとも１種の水溶性添加剤からなるバランス量の物質からなる、燃料電池（１０）。 10

【請求項 2】

前記Ｍが、ナトリウム、カリウム、及びリチウムから成る群から選択される、請求項１に記載の燃料電池（１０）。

【請求項 3】

前記アルカリ水酸化物が、 NaOH 、 KOH 、 LiOH から成る群から選択され、前記アルカリ金属水酸化物が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ から成る群から選択される、請求項１に記載の燃料電池（１０）。

【請求項 4】

前記第２の溶液が、約－２から７の範囲内のｐＨを有する、請求項１に記載の燃料電池（１０）。 20

【請求項 5】

前記触媒が、周期律表のⅠＢからⅤⅠⅠⅠ族から成る群から選択される少なくとも１つの遷移金属を含む、請求項１に記載の燃料電池（１０）。

【請求項 6】

前記反応チャンバ（２０）において、前記混合物が、水： NaBH_4 の比率として５：１から５０：１の範囲内のモル比を有する、請求項１に記載の燃料電池（１０）。

【請求項 7】

前記少なくとも１つの水溶性添加剤が、（１） C_1 から C_{10} のアルコール、（２）エチレングリコール及び高次同族体、（３） C_3 から C_{20} のジオール及びトリオール、（４）非イオン性界面活性剤、（５）鉱酸、及び（６）アルキル及びアリールカルボン酸、アルキル及びアリールスルホン酸、アルキル及びアリールリン酸、及びアルファヒドロキシ酸から成る群から選択される、請求項１に記載の燃料電池（１０）。 30

【請求項 8】

前記反応チャンバ（２０）が、前記第１の溶液及び前記第２の溶液の沸点未満の温度まで前記反応チャンバを加熱する加熱手段（３０）を備える、請求項１に記載の燃料電池（１０）。

【請求項 9】

前記第１の溶液及び前記第２の溶液を前記反応チャンバ（２０）に導入して前記混合物を形成することからなる、請求項１のプロトン交換膜燃料電池（１０）の動作方法。

【請求項 10】

前記第１の溶液及び前記第２の溶液が個別のリザーバ（２２，２４）から別々に計量され、前記反応チャンバ（２０）内で混合される、請求項９に記載の方法。 40

【請求項 11】

前記触媒の存在下で前記第１の溶液及び前記第２の溶液の反応速度を増大すべく、前記反応チャンバ（２０）が加熱（３０）される、請求項９に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は全体としては燃料電池に関し、より詳細には、燃料電池に電力を与える水素の発生速度を高めることに関する。 50

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

水素－プロトン交換膜（ H_2 －PEM）関連の燃料電池に関する技術は、代替エネルギー源として関心が高まっている。主たる問題は、加圧された H_2 及び O_2 ／空気用の容器を利用することにある。 H_2 は液化することが困難であるが、PEM燃料電池の効率的な動作にとっては、必要な時だけ水素を発生させる手段が不可欠である。

【 0 0 0 3 】

水素ガスそれ自体は、電力発生という点からは恐らく最も効率的な燃料である。しかし水素ガスの取扱いに関しては幾つかの懸念がある。こうした懸念の多くは、完全に是正可能なものではなく、そうした懸念を全部とは言わないまでも、殆ど払拭するような代替的な形態の燃料源を見出さねばならない。

10

【 0 0 0 4 】

PEM燃料電池においては、正極は典型的はPtであり、負極もPtである。プロトン交換膜は、2つの電極間に配置される。Pt負極の表面上では、1モルの水素が、2モルのプロトンイオン（ H^+ ）と2モルの電子を発生する。

【 0 0 0 5 】

1つの有望な水素燃料源は、水素化ホウ素ナトリウム（ $NaBH_4$ ）である。例えば、S. Amendola等の「System for Hydrogen Generation」と題する2001年7月19日付けの特許文献1を参照のこと。特許文献1は、 $NaBH_4$ を用いて、例えば燃料電池用に水素を発生させることを開示している。この化合物は、水素ガスを除き、メタノールなどの現在検討されている他の化合物よりも優れた、最適な水素燃料源を提供する。メタノールは、水素PEM燃料電池の1つの変形である、いわゆるダイレクトメタノール燃料電池（DMFC）に使われている。典型的には、約3重量%のメタノール水溶液が燃料として使われる。エネルギーの観点から見れば、DMFCが供給する電力は水素PEM燃料電池のそれより低い。

20

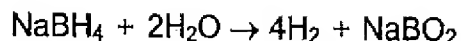
【 0 0 0 6 】

$NaBH_4$ 溶液に関しては2つの突出した問題、安定性と反応性がある。 $NaBH_4$ は水中で徐々に加水分解するので、溶液の安定性は、アルカリ条件において反応速度を減ずることによって得られる。高濃度の水酸化ナトリウムを含有している幾つかの市販の $NaBH_4$ 溶液は、長期保存において優れた安定性を示している。しかしながらこれらの溶液は、金属触媒の存在下でさえも、化1に記述したような反応を室温で十分行うことができる程には反応性でない。

30

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



式 1

金属

【 0 0 0 8 】

それ故、これらの安定な溶液は、動作温度が周囲温度に近い場合、燃料電池の用途には適さない。強塩基の濃度を低下、即ち10重量%まで下げることによって、溶液は触媒の存在下、周囲温度で極めて反応性となるが、こうした溶液は長期保存安定性に欠ける。時間が経つと、加水分解による水素化ホウ素ナトリウムの僅かずつの損失と、 H_2 による圧力上昇の両者により、貯蔵寿命と包装の点で問題が生じてくる。明らかに、水素化ホウ素溶液を使用する配合の点に関しては、溶液の安定性と反応性の間には微妙なバランスが存在している。

40

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】

PCT国際公開 WO 01 / 5 1 4 1 0 号

【 0 0 1 0 】

50

【発明が解決しようとする課題】

従って、長期の安定性と高い反応性を示す水素化ホウ素溶液が必要とされている。本発明の課題は、こうした必要性に応えることである。別の側面から見れば、これは安定な水素化ホウ素溶液から、増大された速度で水素を発生させることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本明細書に開示された実施態様によれば、プロトン交換膜燃料電池が、反応チャンバからの水素ガス供給源を備えて提供される。そこにおいて、第1の溶液及び第2の溶液を反応チャンバに導入し、触媒の存在下で NaBH_4 を分解して水素を発生させる機構が提供される。第1の溶液は、(a) 5から50重量%の MBH_4 (Mはアルカリ金属)、(b) 5から40重量%のアルカリ水酸化物又はアルカリ金属水酸化物、及び(c) バランス量の水からなる。第2の溶液は、(a) 51から100重量%の水、及び(b) 存在するならば(水が100重量%でなければ) バランス量の物質からなり、この物質は少なくとも1つの水溶性成分又は添加剤を含有する。

10

【0012】

また、本明細書に開示される別の実施態様によれば、プロトン交換膜燃料電池を動作させる方法も提供される。この方法は、上記した第1の溶液及び第2の溶液を反応チャンバに導入して、混合物を生成するステップを包含する。

【0013】

触媒の存在下に2つの水溶液を混合させるという本発明の手法は、水素化ホウ素アルカリ水溶液の安定性と反応性に関する問題を同時に解決する。また本発明による反応性混合という手法は、安定性対反応性という2つの相反する要素のそれぞれにおいて、変量を最適化することを可能にする。すなわち水素化ホウ素アルカリ溶液は、優れた長期安定性と共に高い固有エネルギーをもたらすように調合することができる。そして第2の水溶液と混合されると、水素化ホウ素溶液は「反応性」となり、水素の発生に関して増大された反応速度と高い転化率を提供する。

20

【0014】

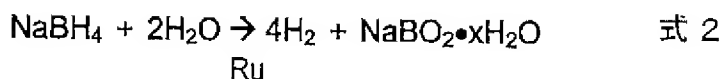
【発明の実施の形態】

周知のように、水素は、水素化ホウ素ナトリウムの中での加水分解反応から誘導することができる。室温では加水分解速度は遅いが、より高い温度では増大される。1種又はより多くの遷移金属を触媒として使用することにより、活性化エネルギーは低下して反応は室温で生じ、また化2に示されるようにして、著しく高い収率で反応が起こることになる。

30

【0015】

【化2】



【0016】

上記においては反応触媒としてルテニウムを示した。しかしながら実際には、1種又はより多くの遷移金属を使用してもよく、それらは周期律表のIBからVII族 (IB、IIIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIIB、及びVII族) から選択される。例としては、ルテニウム、オスミウム、及び白金がある。この反応からは水素の他に、副生物としてメタホウ酸ナトリウム NaBO_2 も生成される。メタホウ酸塩は、高い濃度では溶液から固体として沈殿する傾向がある。

40

【0017】

触媒は、大きな表面積を有する担持基材 (マトリクス) 上に分散される。そのような触媒を「担持触媒」と呼ぶ。技術文献には幾つかの方法が記載されている。外部から供給される電力を使って、金属はイオン浴から、金属スクリーン、金属フィルター、金属スポンジ

50

、導電性ポリマー、カーボンクロス、及びその他の黒鉛化された物品のような導電性マトリクス上へと、電気めっきにより堆積させる。ガラスやプラスチックなど、適切に触媒化された非導電性基板に関しては、無電解めっきが適当である。この場合金属は、イオン浴に添加された化学的還元剤を使って堆積させる。例えば、「Modern Electroplating」第3版、John Wiley & Sons, New York (1974)に掲載されているF. Lowenheimの「Fundamental Principles」1-45頁及び「Electroless Plating」710-747頁を参照のこと。ここでは半導体プロセスも用いることができる。交流、直流、又は高周波を電源として用いて、金属は基板上へとスパッタリングにより堆積される。減圧下での直接的な化学蒸着を利用してもよい。

10

【0018】

水素化ホウ素ナトリウムを計量して触媒上へと供給することによって、所定量の水素を高分子電解質形燃料電池、即ちPEM燃料電池へと正確に送ることができる。 NaBH_4 は水中で徐々に加水分解するため、溶液の安定性はアルカリ条件下で得られるが、これは反応速度を減ずる。高濃度の水酸化ナトリウムを含有している幾つかの市販の NaBH_4 溶液は、長期保存において優れた安定性を示している。しかしながらこれらの溶液は、金属触媒の存在下でさえ、化1に記述したような反応を室温で十分に行うことができる程度には反応性でない。即ち前述したように、市販の安定な溶液は、動作温度が周囲温度に近い場合、燃料電池用には適していない。強塩基の濃度を低下、即ち10重量%まで下げることによって、溶液は触媒の存在下、周囲温度で極めて反応性となるが、こうした溶液は長期保存安定性に欠ける。時間が経つと、加水分解による水素化ホウ素ナトリウムの僅かずつの損失と、 H_2 による圧力上昇の両者により、貯蔵寿命と包装の点で問題が生じてくる。明らかに、水素化ホウ素溶液を使用する配合の点に関しては、溶液の安定性と反応性の間には微妙なバランスが存在している。

20

【0019】

ここに開示する種々の実施態様によれば、 NaBH_4 水溶液の安定性と反応性の両者を得るための方法が提供される。この方法は、2種以上の溶液を混合することを包含し、そこにおいて NaBH_4 と H_2O の最終的な濃度は、触媒の存在下に容易に分解し水素を発生させる「反応性」組成の範囲内に入る。好ましくは、 NaBH_4 ： H_2O のモル比は、少なくとも、5：1であるべきである。また反応速度は、これらの溶液の何れかが単独で用いられた場合よりはるかに増大され、 NaBH_4 の水素への転化率も改善される。

30

【0020】

種々の実施態様の実施に際して、好ましくは2つの溶液が用いられる。溶液Aは、高濃度の NaBH_4 と NaOH を含み、従って良好な長期安定性を示す。その貯蔵寿命は、水素化ホウ素ナトリウムの濃度変化なしで、6から12月を上回るものと予想される。20重量%を上回る NaBH_4 濃度において、溶液Aは6重量%に等しい水素含量と、溶液について2000ワット時/kgを越える固有エネルギーを有する。比較目的で云えば、シリンダ中で圧縮された水素の含有量は、1重量%未満である。

【0021】

溶液Aは、約5から50重量%の NaBH_4 と、5から40重量%のアルカリ水酸化物又はアルカリ金属水酸化物、例えば NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 と、バランス量の水からなる。

40

【0022】

溶液Aとは対照的に、溶液Bは51から100重量%と大部分が水であり、これに加えて任意選択的に水溶性添加剤をバランス量含有する。この水溶性添加剤は、1種又はより多くの次の成分を含む。(1)炭素数 C_1 から C_{10} のアルコール、(2)エチレングリコール及びその高次同族体、(3)炭素数 C_3 から C_{20} のジオール及びトリオール、(4)TERGITOL(商品名)、SURFYNOL(商品名)、PLURONIC(商品名)、及びBRIJシリーズ(商品名)のような非イオン性界面活性剤、(5)鉱酸、及び(6)アルキル及びアリールカルボン酸、アルキル及びアリールスルホン酸、アルキル

50

及びアリールリン酸、及びアルファヒドロキシ酸。

【0023】

TERGITOL（商品名）界面活性剤は、第2アルコールエトキシレート、例えばポリエチレン又はポリプロピレンオキシドエーテルであり、ユニオン・カーバイド社から入手可能である。SURFYNOL（商品名）界面活性剤は、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社から入手可能な、アセチレン系ポリエチレンオキシドである。PLURONIC（商品名）界面活性剤は、BASF社から入手可能な、ポリエチレンオキシドブロックコポリマーである。BRIJ（商品名）界面活性剤は、ICIサーファクタンツ社から入手可能な、ポリエチレンオキシドエーテルである。TERGITOL、SURFYNOL、PLURONIC、及びBRIJシリーズは、米国特許第5106416号明細書により詳しく開示されている。

10

【0024】

溶液B中の水の濃度は、51から100重量%の範囲にあり、そのバランス量（0から49重量%）が水溶性添加剤からなる。この添加剤の目的は、反応速度を増大させることにある。しかしながら反応速度はまた、溶液のpHを減ずることによっても増大できる。この点について、溶液BのpHは、好ましくは約-2から7の範囲内である。

【0025】

最終的な濃度は、溶液AとBを単に混合することによって得られる。この最終溶液は、少なくとも5重量%の、好ましくは少なくとも15重量%の濃度の NaBH_4 を含有するが、エネルギーの観点からすると、水に対する NaBH_4 の室温での最大溶解度が約55重量%であることに留意しつつ、できるだけ高い濃度を使用するのが望ましい。

20

【0026】

ここに開示された実施態様を実施する最良モードは、2つの別々の機械的装置、即ちポンプによって、第1の水溶液である NaBH_4 溶液（溶液A）と第2の水溶液（溶液B）を個別に、触媒を含んでいるチャンバ中へと計量することである。ポンプの速度は、 NaBH_4 と第2の水溶液のモル濃度が、 H_2O 対 NaBH_4 の比で少なくとも5:1、好ましくは6:1から30:1の範囲の比となるように選択される。反応速度をさらに加速するには、コンデンサー又はその他の電子装置によって反応チャンバを外部から加熱してもよい。

【0027】

30

図1は、本発明の開示を用いたPEM燃料電池10を概略的に示している。この燃料電池10は、正極12、負極14、及びプロトン交換膜16からなる。正極12と負極14の間の回路は、接続18で完結される。動作中、プロトン H^+ はプロトン交換膜16を通過して負極14から正極12へ流れ、一方、電子 e^- は接続18を通過して負極14から正極12へ流れる。

【0028】

正極12には酸素及び/又は空気が導入され、一方、負極14には水素ガスが導入される。水素ガスは、触媒（図示せず）を使って、反応チャンバ20で発生される。反応チャンバにおいては、触媒に露出された水素化ホウ素ナトリウム水溶液が、上述したようにして、水素ガスとホウ酸ナトリウムを発生する。反応チャンバ20からの水素は、次いでPEM燃料電池10に導入される。

40

【0029】

本発明の教示によれば、水中に水素化ホウ素ナトリウムを含む溶液Aと、水及び任意選択の水溶性添加剤を含む溶液Bは、反応チャンバ20で組み合わせられる。溶液Aはリザーバ22に収容され、溶液Bはリザーバ24に収容されている。計量用ポンプ/バルブ26は所望体積の溶液Aを反応チャンバ20へ計量して供給し、計量用ポンプ/バルブ28は所望体積の溶液Bを反応チャンバへ計量して供給する。かくして溶液A及びBは、個別のリザーバ22、24から別々に計量して供給され、反応チャンバ20内で混合される。

【0030】

別の実施態様においては、触媒の存在下における溶液A及びBの反応速度を上げるために

50

、外部加熱機構 30 を使用して、反応チャンバを加熱する。反応チャンバが加熱される温度は、これら 2 種の溶液の沸点より低いのが有利である。

【0031】

上記においては、水素化ホウ素物質を水素化ホウ素ナトリウムによって、即ちカチオンとしてナトリウムを用いて説明してきたが、種々の実施態様の実施に際しては、その他のカチオンを使用することもできる。そうした他のカチオンの例としては、周期律表に挙げられている I A 族の元素が含まれる。これらはアルカリ金属として知られており、カチオンの例として限定するものではないが、特にリチウム及びカリウムが含まれる。

【0032】

【実施例】

10

実験において、安定な NaBH_4 溶液（溶液 A）への第 2 の水溶液（溶液 B）の添加によって、水素発生運動と転化率が大いに加速されることが見出された。安定な溶液（溶液 A）の例を、「30/15 溶液」として表示する。これは、30 重量%の NaBH_4 、15 重量%の NaOH 、及び 65 重量%の水を含むことを示す。この溶液は、加速貯蔵条件下で、10 月を越える安定性を有する。この溶液を触媒としてのルテニウムと 25℃及び 60℃で混合した場合、その反応速度は以下の表 1 に示すように、それぞれ 1.8 及び 21.1 ml/分であった。溶液 A 及び B の全重量に対して、約 0.15 重量%の Ru を触媒として使用した。この Ru 触媒は、表面積の大きな担持マトリクス（イオン交換樹脂）上への Ru の化学的堆積によって調製した。また、溶液 B の pH を、弱酸（酢酸又はクエン酸）又は強酸（塩酸）の何れかを添加して低減させた場合の結果も表 1 に示す。弱酸の pH は、ほぼ 1 から 2 であり、一方、強酸の pH は負の領域にある。

20

【0033】

【表 1】

NaBH₄溶液からの水素発生反応速度

溶 液 *	25℃での速度 (mL/分)	60℃での速度 (mL/分)
30/15 (溶液 A)	1.8	21.1
30/15 + 溶液 B1	20.2	55.0
30/15 + 溶液 B2	12.1	52.5
30/15 + 溶液 B3	9.7	27.0
30/15 + 溶液 B4	13.2	89.6
30/15 + 溶液 B5	26.2	152.5
30/15 + 溶液 B6	29	99
30/15 + 溶液 B7	30	120
30/15 + 溶液 B8	34	128

* 注: 溶液 B1 = 50 wt % エチレングリコール, 50 wt % H₂O
 溶液 B2 = 50 wt % 1,5-ペンタンジオール, 50 wt % H₂O
 溶液 B3 = 25 wt % TERGITOL 15-S-9, 75 wt % H₂O
 溶液 B4 = 50 wt % メタノール, 50 wt % H₂O
 溶液 B5 = H₂O
 溶液 B6 = 0.1M 酢酸, pH = 2.37
 溶液 B7 = 0.1M クエン酸, pH = 1.56
 溶液 B8 = 0.1M 塩酸, pH = 0.99

【 0 0 3 4 】

第2の水溶液(溶液 B 1 から B 5)を 30 / 15 溶液(溶液 A)に添加すると、時間の関数として発生される H₂ の全体積は顕著に増加した。図 2 及び 3 に示すように、これは 25℃及び 60℃の両方において観察された。ゼロ次の反応については、反応速度はグラフに示す曲線の直線部分から得られる。25℃での反応速度は、エチレングリコール(溶液 B 1)、1,5-ペンタンジオール(溶液 B 2)、TERGITOL 15-S-9(溶液 B 3)、又はメタノール(溶液 B 4)の水混合物が添加されると、1.8 mL / 分から 10 - 20 mL / 分まで、約 5 から 11 倍に増大した。水だけ(溶液 B 5)の添加では、反応速度は 26.2 mL / 分まで 15 倍に増大した。

【 0 0 3 5 】

図 3 に示されるように、反応を高温で実施した場合にも、同様の傾向が観察される。60℃での反応速度は、エチレングリコール(溶液 B 1)、1,5-ペンタンジオール(溶液 B 2)、又はメタノール(溶液 B 4)の添加で、約 2 から 4 倍に増大した。一方、水だけ(溶液 B 5)の添加の場合には、7 倍という最大の増大がもたらされた。しかしながら、界面活性剤 TERGITOL 15-S-9(溶液 B 3)の添加は、60℃では有益な効果が殆どなかった。この場合、過剰の発泡が生じて触媒が表面まで浮かび上がり、NaBH₄溶液の大部分との反応が妨げられたのである。

【 0 0 3 6 】

本明細書に開示した反応性混合方法の付加的な利点は、NaBH₄溶液の単位体積又は重量当たりの水素の合計収量にある。PEM 燃料電池システムにおける燃料効率を最大にす

10

20

30

40

50

るためには、完全な転化又は変換を達成することが極めて望ましい。第2の水溶液の添加によって、下記の表2に示すように、より多くの体積の水素が生成されることが見出された。化1による25℃と60℃の両温度での加水分解の程度を表2に示す。水（溶液B5）を添加した場合、25℃と60℃の両温度において、水素の体積が特に増大した。

【0037】

【表2】

発生した水素の体積と転化率

溶 液	25℃(mL)で 発生した水素	25℃での 転化率	60℃(mL)で 発生した水素	60℃での 転化率
30/15(溶液A)	820	21%	3,280	84%
30/15 + 溶液B1	1,000	26%	3,080	79%
30/15 + 溶液B2	860	22%	2,960	76%
30/15 + 溶液B3	320	8%	2,000	51%
30/15 + 溶液B4	1,040	27%	3,540	91%
30/15 + 溶液B5	2,100	54%	3,640	94%
30/15 + 溶液B6	2,200	57%	3,690	95%
30/15 + 溶液B7	2,480	64%	3,750	96%
30/15 + 溶液B8	2,670	69%	3,820	98%

【0038】

水素化ホウ素ナトリウムの分解はpH依存性であるため、その反応速度は、25℃及び60℃での溶液B6からB8において、有機酸又は鉱酸のいずれかの酸を添加することによって促進される。加えて、使用される酸の酸強度もまた、反応速度に影響する。塩酸のような強酸は水中で完全に解離するが、酢酸やクエン酸のような弱酸（酢酸の $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ）においては、 H^+ は部分的に解離する。

【0039】

$NaBH_4$ の反応速度と転化率の両者を増大させる鍵は、利用できる水の量にあることが見出された。反応の副生物であるメタホウ酸塩は、5水塩、8水塩、及び10水塩（各 $NaBO_2$ 分子に対して付加された水分子の数）のような、1種より多い水和物の形で存在するため、反応が進むにつれてより多くの水分子がメタホウ酸塩にキレートされ、従って加水分解反応に使えなくなる。第2の水溶液の添加により、この制限因子が緩和され、 $NaBH_4$ の完全な加水分解の方へと反応を進行させることが可能となる。

【0040】

下記の表3に、 $H_2O/NaBH_4$ のモル濃度と $NaBH_4$ の反応性との間の関係（反応速度と転化率）を示す。アルコールは $NaBH_4$ と反応して水素を生成するので、水のモル濃度の計算の一部には、ヒドロキシル基含有化合物を含める。 $NaBH_4$ に対して H_2O のモル濃度が比較的高い場合、反応速度だけでなく転化率も、「30/15」溶液（溶液A）よりかなり高かった。この傾向は、60℃という高い温度でも保持された。水のみを添加した場合（溶液B5）は、 $NaBH_4$ に対する水のモル濃度は、検討した中で最高であった。加水分解の速度及び添加率は、「30/15」溶液と比較して、それぞれ15倍及び2.6倍であった。

【0041】

【表3】

反応物質のモル濃度と反応速度

溶液	NaBH ₄ (M)	H ₂ O* (M)	H ₂ O:NaBH ₄	25℃での速度 (mL/分)
30/15 (溶液 A)	8.7	33.6	3.8	1.8
30/15 + 溶液 B1	6.2	37.7	6.1	20.2
30/15 + 溶液 B2	6.2	35.7	5.5	12.1
30/15 + 溶液 B3	6.2	37.2	6.0	9.7
30/15 + 溶液 B4	6.2	37.6	6.0	13.2
30/15 + 溶液 B5	6.2	41.4	6.6	26.2

*注：ヒドロキシル基含有化合物をも含む

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、長期の安定性と高い反応性を示す水素化ホウ素溶液を提供するという要請に応えることができる。これは安定な水素化ホウ素溶液から、増大された速度で水素を発生させることでもある。長期保存に際して安定な水素化ホウ素物質と、高い水素生成を促進する第2の水溶液との組み合わせは、例えばPEM燃料電池その他の燃料電池において、有用性を見出すものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】2つの溶液を混合してPEM燃料電池用の水素を発生させる1実施態様を示す概略図である。

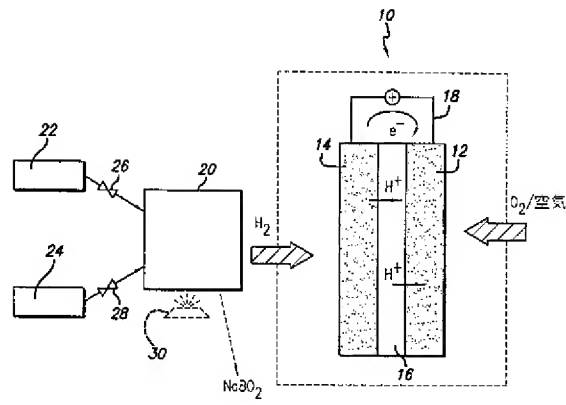
【図2】水素の体積（mL単位）と時間（分単位）の座標軸上で、25℃で種々の溶液について、時間の関数として発生した水素の体積をプロットしたグラフである。

【図3】60℃における図2と同様のプロットである。

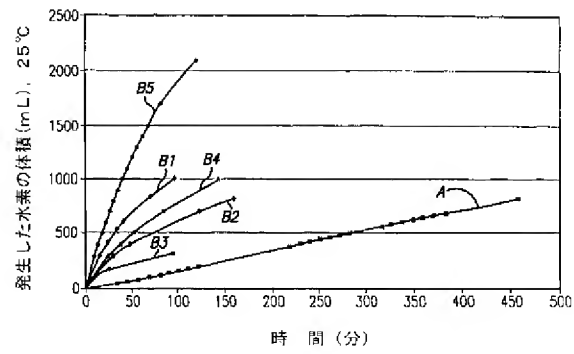
【符号の説明】

- 10 燃料電池
- 12 正極
- 14 負極
- 16 プロトン交換膜
- 20 反応チャンバ
- 22, 24 リザーバ又は容器
- 30 加熱手段

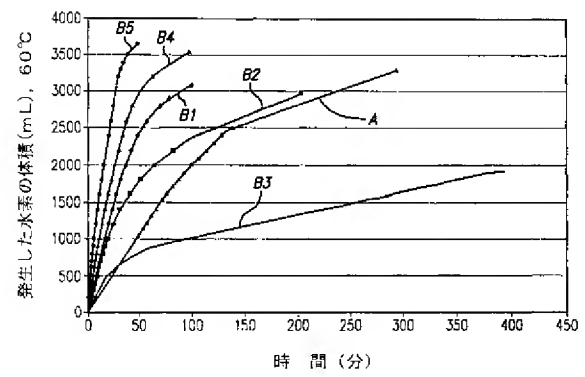
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョセフ・ダブリュー・ツァン

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0, コーバリス, ノースウエスト・エリザベス・ドライブ・5
1 5

F ターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB08 CX05 EE11 EE17 HH05 HH08
5H027 AA06 BA14